

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131259

(43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

C08G 59/17
C08F299/02
C08L 63/10

(21)Application number : 11-311471

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.1999

(72)Inventor : OTSUKI NOBUAKI

(54) CURABLE RESIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable resin excellent in shelf stability.

SOLUTION: A curable resin capable of polymerization curing by heat or light comprises an epoxy acrylate obtained by an esterification reaction of an epoxy resin containing at least two epoxy groups in one molecule with an unsaturated monobasic acid using as an esterification catalyst a chromium salt selected from the group consisting of chromium nitrate, chromium phosphate, chromium sulfate, potassium chromium sulfate and ammonium chromium sulfate and hydrates thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Hardenability resin which is hardenability resin which can carry out polymerization hardening with heat or light, and is characterize by contain the epoxy acrylate which was made to carry out the ester reaction of the epoxy resin and partial saturation monobasic acid which have two or more epoxy groups in 1 molecule, use the chromium salt choose from the group which consists of a chromium nitrate, phosphoric acid chromium, a chromium sulfate, potassium sulfate chromium, ammonium sulfate chromium, and these hydrates as an esterification catalyst, and was obtained.

[Claim 2] Hardenability resin characterized by containing the carboxyl group content epoxy acrylate which the acid anhydride was made to react further and was obtained to the hydroxyl in epoxy acrylate according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hardenability resin which carries out polymerization hardening with heat or light.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the epoxy acrylate (vinyl ester resin) which denatured the epoxy resin by the partial saturation monobasic acid can be stiffened by heat or light and is excellent in the properties of a hardened material, such as chemical resistance, it is used for various applications.

[0003] By the way, in case epoxy acrylate is compounded, when performing the esterification reaction of an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid according to the place which invention-in-this-application persons examined and saving in the state of a solution if well-known phosphoretted hydrogen, the third class amine, etc. are conventionally used as a catalyst, the problem that the viscosity of a resin solution increases with time is found out. Although the epoxy acrylate which used the metaled organic-acid salt was indicated as an esterification catalyst by JP,3-14817,A, since this insoluble matter was completely unremovable with filtration actuation when it is easy to generate insoluble matter in the case of esterification although preservation stability is considerably improved with this technique, in respect of industrial operation, amelioration was required.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In consideration of the above-mentioned conventional technique, it hung up as a technical problem being able to advance composition of epoxy acrylate smoothly, finding out the catalyst which does not start aging of the viscosity of a resin solution, and offering hardenability resin excellent in preservation stability by this invention.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The hardenability resin of this invention is hardenability resin which can carry out polymerization hardening with heat or light, and has a summary at the place where the epoxy acrylate which was made to carry out the ester reaction of the epoxy resin and partial saturation monobasic acid which have two or more epoxy groups in 1 molecule, using the chromium salt chosen from the group which consists of a chromium nitrate, phosphoric acid chromium, a chromium sulfate, potassium sulfate chromium, ammonium-sulfate chromium, and these hydrates as an esterification catalyst, and was obtained is contained.

[0006] Moreover, the carboxyl group content epoxy acrylate which the hardenability resin of this invention made the acid anhydride react further to the hydroxyl in the above-mentioned epoxy acrylate, and was obtained may be contained. This resin is desirable for micro processing and the image formation application by photolithography, and since it has the carboxyl group, the development in a thin alkali solution is possible for it.

[0007]

[Embodiment of the Invention] In compounding epoxy acrylate, this invention has the point at the place which uses the chromium salt chosen from the group which consists of a chromium nitrate,

phosphoric acid chromium, a chromium sulfate, potassium sulfate chromium, ammonium-sulfate chromium, and these hydrates as an esterification catalyst. By using these catalysts, the esterification reaction could be performed efficiently and thickening at the time of saving a resin solution was also able to be controlled.

[0008] Since this has catalytic activity [the direction of the above-mentioned chromium salt] conventionally higher than a well-known esterification catalyst, its epoxy group which remains as a result decreases very much, and it is considered to be based on the reasons of possibility that an epoxy group and a carboxyl group (carboxyl group positively introduced by the reaction with the carboxyl group of the unreacted partial saturation monobasic-acid origin and/or a polybasic acid anhydride) would react during resin preservation having been reduced.

[0009] Since according to this invention a synthetic reaction advances quickly and discard can be removed by simple filtration after reaction termination compared with the conventional technique using a metalated organic acid, it is industrially advantageous. Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0010] the above-mentioned chromium salt -- the total quantity of an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid -- receiving -- usually -- 0.001 to 10 mass % -- it is made desirable 0.005-5 mass % use. If too few, an esterification reaction may not advance promptly, but even if it adds exceeding 10 mass %, it sees from catalyst ability and is only useless.

[0011] There are no esterification reaction and change well-known except the esterification reaction condition of an epoxy resin and a partial saturation monobasic acid using the above-mentioned chromium salt as a catalyst, carry out proper amount use of one sort of the above-mentioned catalyst, or the two sorts or more, and are performed at 80-130 degrees C. The diluent mentioned later may be used, and polymerization inhibitor, such as hydroquinone and oxygen, may be added, and an esterification reaction may be performed.

[0012] It is available, without being limited especially if it is the epoxy resin which has two or more epoxy groups in 1 molecule as an epoxy resin used as the start raw material of epoxy acrylate. Specifically Bisphenol mold epoxy resin; biphenyl mold epoxy resin; -- cycloaliphatic-epoxy-resin: -- polyfunctional glycidyl amineresin [, such as tetraglycidyl ether AMINOJI phenol methane,]; -- polyfunctional glycidyl ether resin [, such as tetra-phenyl-glycidyl-ether ethane,]; -- a phenol novolak mold epoxy resin -- Cresol novolak mold epoxy resin; Phenols and naphthols, such as a phenol, o-cresol, and m-cresol, The polyhydric-phenol compound obtained by the condensation reaction with the aromatic aldehyde which has phenol nature hydroxyl, A reactant with epichlorohydrin; by the addition reaction of phenols and diolefins, such as a divinylbenzene and a dicyclopentadiene What carried out epoxidation of the ring-opening-polymerization object of the reactant; 4-vinylcyclohexene-1-oxide of the polyhydric-phenol compound and epichlorohydrin which are obtained by the peroxy acid; the epoxy resin which has heterocycles, such as triglycidyl isocyanurate, is mentioned.

[0013] Moreover, what polymer-ized each of these epoxy resins by chain elongation agents, such as polybasic acid, a polyhydric-phenol compound, a polyfunctional amino compound, or a multiple-valued thiol, is usable as long as two or more epoxy groups remain to the resin after polymer-izing.

[0014] The partial saturation monobasic acids which are the esterification reactional phase hands of the above-mentioned epoxy resin are one carboxyl group and a monobasic acid which has one or more radical polymerization nature unsaturated bonds. As an example, the reactant of the hydroxyalkyl (meta) acrylate which has an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, a cinnamic acid, beta-acryloxy propionic acid, one hydroxyl, and one acryloyl (meta) radical, and a dibasic-acid anhydride, the reactant of the polyfunctional (meta) acrylate which has one hydroxyl and two or more acryloyl (meta) radicals, and a dibasic-acid anhydride, etc. are mentioned. One desirable especially has acryloyl (meta) radicals, such as an acrylic acid and a methacrylic acid. One sort or two sorts or more can be used for these.

[0015] Although what is necessary is just to change suitably according to the amount of the acryloyl (meta) radical which should be introduced, since it is desirable that most epoxy groups are esterified when the hardenability and preservation stability of epoxy acrylate which are acquired are taken into consideration, it is good [the amount of the partial saturation monobasic

acid to an epoxy resin] to make it react so that the carboxyl group in a partial saturation monobasic acid may serve as the 0.9 to 1.1 chemical equivalent to the 1 chemical equivalent of the epoxy group of an epoxy resin.

[0016] As a solvent (diluent) which can be used together at the time of epoxy acrylate composition, ether, such as ketones; diethylene-glycol wood ether, such as ester; methyl isobutyl ketone, such as carbitol; cellosolve acetates, such as cellosolve; carbitols, such as hydrocarbons; cellosolves, such as toluene and a xylene, and butyl cellosolve, and butyl carbitol, carbitol acetate, and propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, and a methyl ethyl ketone, etc. is mentioned. These solvents can mix and use one sort or two sorts or more.

[0017] Epoxy acrylate is obtained by the above-mentioned esterification reaction. In this epoxy acrylate, hydroxyl is generating by the esterification reaction, i.e., the ring opening reaction of an epoxy group. Since a part for an unexposed part can be dissolved in an alkali water solution by carrying out the addition reaction of the acid anhydride to the hydroxyl in resin, and introducing a carboxyl group with photolithography, when carrying out image formation, micro processing and, alkali development is attained.

[0018] As an acid anhydride for making it react to hydroxyl Phthalic anhydride, a succinic anhydride, a maleic anhydride, an OKUTENIRU succinic anhydride, A PENTA dodecenyl succinic anhydride, a maleic anhydride, tetrahydro phthalic anhydride, Hexahydro phthalic anhydride, methyl-cyclohexene-dicarboxylic-anhydride, 3, and 6- and methylene tetrahydro phthalic anhydride, Methyl and methylene tetrahydro phthalic anhydride, tetrabromo phthalic anhydride, Dibasic-acid anhydrides, such as trimellitic acid, biphenyl tetracarboxylic dianhydride, Naphthalene tetracarboxylic dianhydride, diphenyl ether tetracarboxylic dianhydride, Aliphatic series, such as butane tetracarboxylic dianhydride, cyclopentane tetracarboxylic dianhydride, pyromellitic dianhydride, and benzophenone tetracarboxylic dianhydride, or aromatic series tetrabasic acid 2 anhydride is mentioned, and one sort or two sorts or more can be used among these.

[0019] The reaction of the hydroxyl in epoxy acrylate and an acid anhydride is usually performed at 50-130 degrees C. Usually, 0.1-1.1 mols of acid anhydrides are made to react to 1 chemical equivalent hydroxyl. Polymerization inhibitor, such as the above mentioned solvent or oxygen, and hydroquinone, may be made to exist in the system of reaction. A well-known catalyst may be added if needed.

[0020] The epoxy acrylate of this invention is independent, mixes a carboxyl group content type and each non-containing type, or is mixed with a well-known radical polymerization nature compound, and serves as hardenability resin of this invention. As such a radical polymerization nature compound, unsaturated polyester, urethane acrylate, Radical polymerization nature oligomer, such as polyester acrylate, and styrene, Alpha methyl styrene, vinyltoluene, a divinylbenzene, diallyl phthalate, Aromatic series vinyl monomers, such as diaryl benzene phosphonate; Vinyl acetate, Vinyl ester monomers, such as adipic-acid vinyl; Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, butyl (meta) acrylate, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pansy (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Acrylic (meta) monomers, such as dipentaerythritol hexa (meta) acrylate and tris [2-(meta) acryloyloxyethyl] triazine; radical polymerization nature monomers, such as a triaryl SHIANU rate, are mentioned.

[0021] To hardenability resin, well-known additives, such as fillers, such as talc, clay, and a barium sulfate, the pigment for coloring, a defoaming agent, a coupling agent, a leveling agent, a sensitizer, a release agent, lubricant, a plasticizer, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, a flame retarder, a polymerization retarder, and a thickener, may be added if needed. Moreover, epoxy curing agents, such as epoxy resins, such as a novolak mold epoxy resin, a bisphenol mold epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, and triglycidyl isocyanate, and a dicyandiamide, an imidazole compound, may be blended. Furthermore, it can consider as a fiber reinforced composite material, using various strengthening fiber as fiber for reinforcement. Since the hardenability resin of this invention performs a radical polymerization by heat or light, it is desirable to add and use light or a thermal polymerization initiator.

[0022] A thing well-known as a thermal polymerization initiator can be used, and azo system

compounds, such as organic peroxide, such as methyl ethyl ketone peroxide, benzoyl peroxide, dicumyl peroxide, t-butyl hydroperoxide, a cumene hydroperoxide, t-butyl peroxyoctoate, t-butyl peroxybenzoate, and lauroyl peroxide, and azobisisobutyronitril, are mentioned. A hardening accelerator may be mixed and used for a thermal polymerization application, and tertiary amine, such as naphthenic-acid cobalt and octylic acid cobalt, is mentioned to it as an example of representation as such a hardening accelerator. A thermal polymerization initiator has desirable use of 0.05 – 5 mass section to a total of 100 mass sections of hardenability resin and the radical polymerization nature compound used by the need.

[0023] As a photopolymerization initiator, moreover, a benzoin, benzoin methyl ether, Benzoin and its alkyl ether, such as benzoin ethyl ether; An acetophenone, 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone, 1, and 1-dichloro acetophenone, Acetophenones, such as 4-(1-t-butyl dioxy-1-methylethyl) acetophenone; 2-methyl anthraquinone, Anthraquinone, such as 2-amyl anthraquinone, 2-t-butyl anthraquinone, and 1-chloro anthraquinone; 2, 4-dimethyl thioxan ton, Thioxan tons, such as 2, 4-diisopropyl thioxan ton, and 2-chloro thioxan ton; Acetophenone dimethyl ketal, Ketals, such as benzyl dimethyl ketal; A benzophenone, 4-(1-t-butyl dioxy-1-methylethyl) benzophenone, 3, 3', 4, 4'-tetrakis Benzophenones, such as a benzophenone; (t-butyl dioxy carbonyl) 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholino-propane-1-ON and 2-benzyl-2-dimethylamino -1 -(4-morpholino phenyl)- Butanone - 1; Acyl phosphine oxide and xanthenes are mentioned.

[0024] a total of 100 mass sections of the radical polymerization nature compound which these photopolymerization initiators are used as one sort or two sorts or more of mixture, and is used by hardenability resin and the need -- receiving -- 0.5 – 30 mass **** rare ***** -- things are desirable. Since a polymerization cannot happen easily even if it must increase optical irradiation time or performs an optical exposure when there are few amounts of a photopolymerization initiator than the 0.5 mass section, suitable surface hardness is no longer obtained. In addition, even if it blends a photopolymerization initiator exceeding 30 mass sections, there is no merit used so much.

[0025] In case hardenability resin is saved from viewpoints, such as workability at the time of applying hardenability resin to a base material, saving in the state of a solution is desirable. Since the epoxy acrylate which is the principal component of the hardenability resin of this invention is compounded using the specific esterification catalyst, the viscosity increase under preservation is controlled. As a solvent, each solvent which can be used as a diluent at the time of epoxy acrylate composition is usable. What is necessary is just to save as it is, since it is compounded in the state of a solution. At the time of spreading, it can also dilute and condense further so that it may become the optimal viscosity.

[0026]

[Example] Although this invention is further explained in full detail according to an example below, the following example does not restrict this invention and all the things done for modification implementation in the range which does not deviate from before and the after-mentioned meaning are included by the technical range of this invention. In addition, the section in an example and % are mass criteria.

[0027] The example 1 cresol novolak mold resin "ESCN195XHH" (Sumitomo Chemical Co., Ltd. make; weight per epoxy equivalent 200)400 section, the acrylic-acid 145 section and the ethyl carbitol acetate 293 section, the chromium-nitrate 9 hydrate 0.5 section, and the methyl hydroquinone 0.5 section were added to the reaction container, and it was made to react at 110 degrees C for 3 hours. The reaction was ended in the place where the acid number of a resultant became 1.5. The ethyl carbitol acetate solution A-1 which contains epoxy acrylate 65% was obtained.

[0028] The tetrahydro phthalic anhydride 36 section and the ethyl carbitol acetate 19 section were added to the 200 sections of the ethyl carbitol acetate solution A-1 which contains the epoxy acrylate obtained in the example 2 example 1 65%, and it was made to react to them at 100 degrees C for 5 hours. The ethyl carbitol acetate solution A-2 which contains the carboxyl group content epoxy acrylate of the acid number 85 65% was obtained.

[0029] The acrylic-acid 145 section, the ethyl carbitol acetate 293 section, the

triphenylphosphine 2.7 section, and the methyl hydroquinone 0.5 section were added to the cresol novolak mold epoxy resin 400 section used in the example of comparison 1 example, and it was made to react to it at 110 degrees C for 9 hours. The reaction was ended in the place where the acid number of a resultant became 5.3. The ethyl carbitol acetate solution B-1 which contains the epoxy acrylate for a comparison 65% was obtained.

[0030] The tetrahydro phthalic anhydride 36 section and the ethyl carbitol acetate 19 section were added to the 200 sections, and the solution B-1 obtained in the example 1 of example of comparison 2 comparison was made to react to them at 100 degrees C for 6 hours. The ethyl carbitol acetate solution B-2 which contains the carboxyl group content epoxy acrylate for the comparison of the acid number 88 65% was obtained.

[0031] Preservation stability was evaluated about the resin solution obtained in examples 1-2 and the examples 1-2 of a comparison, and the result was shown in Table 1. In addition, preservation stability put the resin solution into the phi18 mm test tube made from Pyrex, and held it all over the 80-degree C oil bath, viscosity was measured with time using E mold viscometer, and whenever [to initial viscosity (= 1.0) / thickening] (scale factor) was evaluated.

[0032]

[Table 1]

樹脂溶液の粘度安定性
(初期粘度に対する増粘度)

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
保存時間: 80°C×2時間	1.0	1.0	1.0	1.0
80°C×4時間	1.0	1.0	1.0	1.1
80°C×6時間	1.0	1.0	1.2	1.3
80°C×8時間	1.0	1.0	1.3	1.6

[0033] Table 1 shows the example of this invention not having increase of viscosity with time, and excelling in preservation stability. The example of a comparison had the remarkable increment in viscosity.

[0034]

[Effect of the Invention] Since the hardenability resin of this invention was using as the principal component the epoxy acrylate currently esterified and compounded using the specific catalyst, it showed the preservation stability which did not show thickening behavior but was excellent during preservation of a resin solution.

[0035] The hardenability resin of this invention can be used for various applications, and since the others and micro processing which are the matrix resin of FRP, a coating, adhesives, etc., and image formation are possible, it can be used also for the printing version or various resist ingredients.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-131259

(P2001-131259A)

(43)公開日 平成13年5月15日 (2001.5.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 G 59/17		C 0 8 G 59/17	4 J 0 0 2
C 0 8 F 299/02		C 0 8 F 299/02	4 J 0 2 7
C 0 8 L 63/10		C 0 8 L 63/10	4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-311471

(22)出願日 平成11年11月1日 (1999.11.1)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 大槻 信章

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74)代理人 100067828

弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂

(57)【要約】

【課題】 保存安定性に優れた硬化性樹脂を提供すること。

【解決手段】 熱または光で重合硬化し得る硬化性樹脂であって、硝酸クロム、磷酸クロム、硫酸クロム、硫酸カリウムクロム、硫酸アンモニウムクロムおよびこれらの水和物よりなる群から選択されるクロム塩をエステル化触媒として用いて、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とをエステル反応させて得られたエポキシアクリレートが含まれている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱または光で重合硬化し得る硬化性樹脂であって、硝酸クロム、燐酸クロム、硫酸クロム、硫酸カリウムクロム、硫酸アンモニウムクロムおよびこれらの水和物よりなる群から選択されるクロム塩をエステル化触媒として用いて、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とをエステル反応させて得られたエポキシアクリレートが含まれていることを特徴とする硬化性樹脂。

【請求項2】 請求項1に記載のエポキシアクリレート中のヒドロキシル基に対し、さらに酸無水物を反応させて得られたカルボキシル基含有エポキシアクリレートが含まれていることを特徴とする硬化性樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱や光で重合硬化する硬化性樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂を不飽和一塩基酸で変性させたエポキシアクリレート（ビニルエステル樹脂）は、熱あるいは光により硬化させることができ、硬化物の耐薬品性等の特性に優れているため、各種用途に使用されている。

【0003】ところで、本願発明者らが検討したところによると、エポキシアクリレートを合成する際に、エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とのエステル化反応を行う場合、従来公知のフォスフィン類や三級アミン等を触媒として用いると、溶液状態で保存している際に、樹脂溶液の粘度が経時的に増加するという問題が見出されている。特開平3-14817号には、エステル化触媒として、金属の有機酸塩を使用したエポキシアクリレートが開示されているが、この技術では、保存安定性はかなり改良されるものの、エステル化の際に不溶物が発生し易い上、この不溶物を濾過操作で完全に除去することができないため、工業的実施という点では改良が必要であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来技術を考慮して、本発明では、エポキシアクリレートの合成を円滑に進行させることができ、樹脂溶液の粘度の経時変化を起こさない触媒を見出して、保存安定性に優れた硬化性樹脂を提供することを課題として掲げた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の硬化性樹脂は、熱または光で重合硬化し得る硬化性樹脂であって、硝酸クロム、燐酸クロム、硫酸クロム、硫酸カリウムクロム、硫酸アンモニウムクロムおよびこれらの水和物よりなる群から選択されるクロム塩をエステル化触媒として用いて、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とをエステル反応させて得ら

れたエポキシアクリレートが含まれているところに要旨を有する。

【0006】また、本発明の硬化性樹脂は、上記エポキシアクリレート中のヒドロキシル基に対し、さらに酸無水物を反応させて得られたカルボキシル基含有エポキシアクリレートが含まれているものであってもよい。この樹脂は、フォトリソグラフィーによる微細加工や画像形成用途に好ましく、カルボキシル基を有している希薄なアルカリ溶液での現像が可能である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明は、エポキシアクリレートを合成するに当たり、エステル化触媒として、硝酸クロム、燐酸クロム、硫酸クロム、硫酸カリウムクロム、硫酸アンモニウムクロムおよびこれらの水和物よりなる群から選択されるクロム塩を用いるところにポイントを有する。これらの触媒を用いることにより、効率よくエステル化反応を行うことができ、樹脂溶液を保存する際の増粘も抑制することができた。

【0008】これは、従来公知のエステル化触媒よりも上記クロム塩の方が触媒活性が高いため、その結果残存するエポキシ基が非常に少なくなり、樹脂保存中にエポキシ基とカルボキシル基（未反応の不飽和一塩基酸由来のカルボキシル基および／または多塩基酸無水物との反応によって積極的に導入されたカルボキシル基）とが反応する可能性が低減されたこと、等の理由によるものと考えられる。

【0009】本発明によれば、金属の有機酸を用いた従来技術に比べて、合成反応が迅速に進行し、反応終了後簡便な濾過で不要物が除去できるため、工業的に有利である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】上記クロム塩は、エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との合計量に対し、通常0.001～10質量%、好ましくは0.005～5質量%使用する。少なすぎるとエステル化反応が速やかに進行しないことがあるが、10質量%を超えて添加しても、触媒能から見て無駄なだけである。

【0011】エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とのエステル化反応条件は、触媒として上記クロム塩を使用する以外は公知のエステル化反応と変わりはなく、上記触媒の1種または2種以上を適正量使用して、80～130℃で行う。後述する希釈剤を用いてもよく、また、ヒドロキノンや酸素等の重合禁止剤を添加してエステル化反応を行ってもよい。

【0012】エポキシアクリレートの出発原料となるエポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であれば特に限定されることなく利用可能である。具体的には、ビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；テトラグリシジルアミノジフェノルメタン等の多官能性グリシジルアミン樹脂；テトラフェニルグリシジル

エーテルエタン等の多官能性グリシジルエーテル樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール等のフェノール類やナフトール類と、フェノール性ヒドロキシル基を有する芳香族アルデヒドとの縮合反応により得られる多価フェノール化合物と、エピクロロヒドリンとの反応物；フェノール類とジビニルベンゼンやジシクロペンタジエン等のジオレフィン類との付加反応により得られる多価フェノール化合物とエピクロロヒドリンとの反応物；4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの開環重合物を過酸でエポキシ化したもの；トリグリシジレイソシアヌレート等の複素環を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0013】また、これらの各エポキシ樹脂を、多塩基酸、多価フェノール化合物、多官能アミノ化合物あるいは多価チオール等の鎖延長剤で多量体化したものも、多量体化後の樹脂に2個以上のエポキシ基が残存している限り、使用可能である。

【0014】上記エポキシ樹脂のエステル化反応相手である不飽和一塩基酸とは、1個のカルボキシル基と1個以上のラジカル重合性不飽和結合を有する一塩基酸である。具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、 β -アクリロキシプロピオン酸、1個のヒドロキシル基と1個の(メタ)アクリロイル基を有するヒドロキシアシル(メタ)アクリレートと二塩基酸無水物との反応物、1個のヒドロキシル基と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートと二塩基酸無水物との反応物等が挙げられる。中でも好ましいのは、アクリル酸、メタクリル酸等の(メタ)アクリロイル基を有するものである。これらは、1種または2種以上を用いることができる。

【0015】エポキシ樹脂に対する不飽和一塩基酸の量は導入すべき(メタ)アクリロイル基の量に応じて適宜変更すればよいが、得られるエポキシアクリレートの硬化性および保存安定性を考慮すると、エポキシ基のほとんどがエステル化されることが好ましいので、エポキシ樹脂のエポキシ基の1化学当量に対して不飽和一塩基酸中のカルボキシル基が0.9~1.1化学当量となるように、反応させるとよい。

【0016】エポキシアクリレート合成時に併用可能な溶剤(希釈剤)としては、トルエン、キシレン等の炭化水素類；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；セロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。これらの溶媒は1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0017】上記エステル化反応によってエポキシアクリレートが得られる。このエポキシアクリレートには、エステル化反応、すなわち、エポキシ基の開環反応によってヒドロキシル基が生成している。フォトリソグラフィによって微細加工や画像形成する場合は、樹脂中のヒドロキシル基に酸無水物を付加反応させてカルボキシル基を導入することにより未露光部分をアルカリ水溶液に溶解させることができるので、アルカリ現像が可能となる。

【0018】ヒドロキシル基に反応させるための酸無水物としては、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、オクテニル無水コハク酸、ペンタドデセニル無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、トリメリット酸等の二塩基酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族あるいは芳香族四塩基酸二無水物等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0019】エポキシアクリレート中のヒドロキシル基と酸無水物との反応は、通常50~130℃で行う。通常、ヒドロキシル基1化学当量に対し、酸無水物を0.1~1.1モル反応させる。前記した溶剤あるいは酸素やハイドロキノンの重合禁止剤を反応系に存在させてもよい。必要に応じて公知の触媒を添加してもよい。

【0020】本発明のエポキシアクリレートは、カルボキシル基含有タイプ、非含有タイプそれぞれを単独でまたは混合して、あるいは公知のラジカル重合性化合物と混合して、本発明の硬化性樹脂となる。このようなラジカル重合性化合物としては、不飽和ポリエステル、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート等のラジカル重合性オリゴマーや、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスホネート等の芳香族ビニルモノマー；酢酸ビニル、アジピン酸ビニル等のビニルエステルモノマー；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]トリアジン等の(メ

タ) アクリル系モノマー; トリアリルシアヌレート等のラジカル重合性モノマーが挙げられる。

【0021】硬化性樹脂には、必要に応じて、タルク、クレー、硫酸バリウム等の充填材、着色用顔料、消泡剤、カップリング剤、レベリング剤、増感剤、離型剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重合抑制剤、増粘剤等の公知の添加剤を添加してもよい。また、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアネート等のエポキシ樹脂や、ジシアンジアミド、イミダゾール化合物等のエポキシ硬化剤を配合してもよい。さらに、各種強化繊維を補強用繊維として用い、繊維強化複合材料とすることができる。本発明の硬化性樹脂は、熱や光によってラジカル重合を行うので、光または熱重合開始剤を添加して使用することが好ましい。

【0022】熱重合開始剤としては公知のものが使用でき、メチルエチルケトンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、トープチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、トープチルパーオキシオクトエート、トープチルパーオキシベンゾエート、ラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系化合物が挙げられる。熱重合用途には、硬化促進剤を混合して使用してもよく、このような硬化促進剤としては、ナフテン酸コバルトやオクチル酸コバルト等あるいは3級アミンが代表例として挙げられる。熱重合開始剤は、硬化性樹脂と必要により使用されるラジカル重合性化合物の合計100質量部に対し、0.05~5質量部の使用が好ましい。

【0023】また光重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類; アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、4-(1-トープチルジオキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン等のアセトフェノン類; 2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-トープチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類; 2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類; アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類; ベンゾフェノン、4-(1-トープチルジオキシ-1-メチルエチル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラキス(トープチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類; 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパン-1-オンや2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-プロパン-1-オン; アシルホスフィンオキサイド類およびキサントン類等が挙げられる。

【0024】これらの光重合開始剤は1種または2種以上の混合物として使用され、硬化性樹脂と必要により使用されるラジカル重合性化合物の合計100質量部に対し、0.5~30質量部含まれていることが好ましい。光重合開始剤の量が0.5質量部より少ない場合には、光照射時間を増やさなければならなかったり、光照射を行っても重合が起こりにくかったりするため、適切な表面硬度が得られなくなる。なお、光重合開始剤を30質量部を超えて配合しても、多量に使用するメリットはない。

【0025】硬化性樹脂を基材に塗布する際の作業性等の観点から、硬化性樹脂を保存する際は、溶液状態で保存することが好ましい。本発明の硬化性樹脂の主成分であるエポキシアクリレートは、特定のエステル化触媒を用いて合成されているので、保存中の粘度増大が抑制されている。溶媒としては、エポキシアクリレート合成時に希釈剤として使用することのできる溶媒がいずれも使用可能である。溶液状態で合成されるため、そのまま保存すればよい。塗布作業時には、最適粘度となるようにさらに希釈・濃縮することもできる。

【0026】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。なお実施例中の部および%は質量基準である。

【0027】実施例1

クレゾールノボラック型樹脂「ESC N195XHH」(住友化学社製; エポキシ当量200)400部と、アクリル酸145部、エチルカルビトールアセテート293部、硝酸クロム9水和物0.5部およびメチルヒドロキノン0.5部を反応容器に加え、110℃で3時間反応させた。反応生成物の酸価が1.5になったところで、反応を終了した。エポキシアクリレートを65%含むエチルカルビトールアセテート溶液A-1が得られた。

【0028】実施例2

実施例1で得られたエポキシアクリレートを65%含むエチルカルビトールアセテート溶液A-1の200部に、テトラヒドロ無水フタル酸36部とエチルカルビトールアセテート19部を加え、100℃で5時間反応させた。酸価85のカルボキシル基含有エポキシアクリレートを65%含むエチルカルビトールアセテート溶液A-2が得られた。

【0029】比較例1

実施例で用いたクレゾールノボラック型エポキシ樹脂400部に、アクリル酸145部、エチルカルビトールアセテート293部、トリフェニルフォスフィン2.7部およびメチルヒドロキノン0.5部を加え、110℃で9時間反応させた。反応生成物の酸価が5.3になっ

たところで、反応を終了した。比較用のエポキシアクリレートに65%含むエチルカルビトールアセテート溶液B-1が得られた。

【0030】比較例2

比較例1で得られた溶液B-1を200部に、テトラヒドロ無水フタル酸36部とエチルカルビトールアセテート19部を加え、100℃で6時間反応させた。酸価88の比較用のカルボキシル基含有エポキシアクリレートに65%含むエチルカルビトールアセテート溶液B-2が得られた。

【0031】実施例1～2および比較例1～2で得られた樹脂溶液について保存安定性を評価して、結果を表1に示した。なお保存安定性は、樹脂溶液をφ18ミリのパイレックス製試験管に入れて80℃のオイルバス中に保持し、E型粘度計を用いて粘度を経時的に測定し、初期粘度(=1.0)に対する増粘度(倍率)を評価した。

【0032】

【表1】

樹脂溶液の粘度安定性
(初期粘度に対する増粘度)

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
保存時間: 80℃×2時間	1.0	1.0	1.0	1.0
80℃×4時間	1.0	1.0	1.0	1.1
80℃×6時間	1.0	1.0	1.2	1.3
80℃×8時間	1.0	1.0	1.3	1.6

【0033】表1から、本発明の実施例は、粘度の経時的な増大がなく、保存安定性に優れていることがわかる。比較例は、粘度増加が顕著であった。

【0034】

【発明の効果】本発明の硬化性樹脂は、特定の触媒を用いてエステル化して合成されているエポキシアクリレー

トを主成分としているので、樹脂溶液の保存中に増粘挙動を示さず、優れた保存安定性を示した。

【0035】本発明の硬化性樹脂は、種々の用途に用いることができ、FRPのマトリックス樹脂、塗料、接着剤等の他、微細加工や画像形成が可能なので、印刷版や各種レジスト材料にも使用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 CD201 FD140 GP03
4J027 AE02 AE03 AE04 AE05 AE07
BA06 BA08 CC02 CC03 CD02
CD08 CD09 CD10
4J036 AA01 AD01 AF01 AF06 AF07
AH04 CA19 CA21 CA25 HA00
HA02 JA09

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.